1904

Synthetische Versuche zur Darstellung der Diamidostilbendicarbonsäuren.

Stanford University Library
OCT 23 1904

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Kgl. bayer. Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt

von

Karl Amberger
aus Altdorf.

Tag der mündlichen Prüfung: 7. Juni 1904.

Erlangen 1904.
Druck der Univ.-Buchdruckerei von E. Th. Jacob in Erlangen.

Gedruckt mit Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät zu Erlangen.

Referent: Herr Prof. Dr. Fischer.
Dekan: Herr Prof. Dr. Geiger.

Seinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA40153716_0078

Schon mehrfach wurde in der Litteratur die Einwirkung von dihalogensubstituierten Essigsäuren auf aromatische Basen beschrieben, so von Paul J. Meyer die Umsetzung der Dichloressigsäure mit Ortho-Toluidin, wobei Diorthotoluidoessigsäure entsteht.

Bei der Anwendung des isomeren Para-Toluidins erhielt derselbe als Endprodukt ein substituiertes Imesatin unter intermediärer Bildung von Para-Tolylamidooxindol, das nach den Untersuchungen von C. Duisburg, durch den Sauerstoff der Luft zu Para-Tolylimesatin oxydiert wird.

Soviel nun die Einwirkung von dihalogenisierten Essigsäuren auf die Homologen des Anilins der Gegenstand der Untersuchung wurde, so wenig wurde noch bisher über die Einwirkung der Base selbst gegenüber dihalogenisierten Essigsäuren bekannt gegeben.

Nur in einer Patentschrift (D.R.P. 25136 und Zus. 27972) wird die Einwirkung aromatischer Basen, darunter auch Anilin, auf Dichloressigsäure angeführt. Es wird darin gesagt, dass dabei, sei es nun, dass man die Reaktion durch Zusammenschmelzen der Agentien oder mit Hilfe von Lösungsmitteln vor sich gehen lässt, immer Imesatin oder substituierte Isatine gebildet werden, wobei die Anwesenheit von Luftsauerstoff zur Erzielung einer guten Ausbeute als notwendig erwähnt ist.

Nach den Forschungen nun, die Heller und Emrich über diesen Gegenstand angestellt haben, hat sich die Tatsache herausgestellt, dass bei allen Versuchen, die unter Berücksichtigung der hiefür vorgeschriebenen Be-

dingungen ausgeführt wurden, nicht Phenylimesatin als Hauptprodukt, sondern harzige Massen entstehen, die erst durch eingehende Untersuchungen in charakterisierte Körper verwandelt werden konnten.

Das Ergebnis zeigte, dass die Reaktion in der Weise verläuft, dass stets ein Molekül Dichloressigsäure mit einem Molekül der Base sich umsetzt, nach der Formel:

$$C_2H_2O_2Cl_2 + C_6H_7N = C_8H_7O_2N + 2HCl.$$

Bei diesem Vorgang wurden nun zwei isomere Verbindungen erhalten, abgesehen von einer dritten, die als Derivat der beiden als Anilidsäure charakterisiert wurde.

Die beiden genannten Verbindungen lösten sich in der Kälte in Sodalösung, sie enthielten also Carboxylgruppen, ferner liessen sich diese Verbindungen acetylieren, benzoylieren, sie reagierten mit Aldehyden, waren diazotierbar, sie zeigten somit alle Reaktionen, die man von primären aromatischen Basen verlangt.

Bei einer Gruppierung der beiden Reste $C_6H_3NH_2$ und CHCOOH unter Berücksichtigung dieser Ergebnisse des Experiments, kann folgendes Gefüge als wahrscheinlich angenommen werden:

$$\begin{matrix} NH_2C_6H_4CCOOH \\ \| \\ NH_2C_6H_4CCOOH \end{matrix}$$

Die Verbindung müsste also das doppelte Molekulargewicht besitzen. Jedoch war es wegen der Schwerlöslichkeit der Substanz unmöglich, die Richtigkeit dieser Annahme durch Molekulargewichtsbestimmungen festzustellen.

Bei dieser Sachlage wären also die entstandenen Verbindungen Diamidostilbendicarbonsäuren. Ob nun darin die Amidogruppen in Para-, Ortho- oder Meta-Stellung sich befinden, war vorerst nicht zu ersehen.

C. L. Reimer (Ber. XIV 1802) hat unter dem Namen Diamidodibenzyldicarbonsäure eine Verbindung beschrieben, die er erhielt, als er Diphenylmaleinsäureanhydrid nitrierte und das erhaltene Produkt mit Zinn und Salzsäure reduzierte. Da die Eigenschaften dieser Verbindung ähnlich sind den auf obige Weise dargestellten Säuren, da ferner nach seiner Bildungsweise der Reimer'sche Körper auch eine Diamidostilbendicarbonsäure sein kann, war es wünschenswert, durch synthetische Versuche eine Entscheidung herbeizuführen. Zu diesem Zweck wurden nun von mir Versuche angestellt, die eine Identificierung der Verbindungen ermöglichen sollten.

Von den verschiedenen Versuchen, welche für die Darstellung der Diamidostilbendicarbonsäuren unternommen wurden, sei erwähnt, dass die Nitrierung des Dicyanstilbens nicht einheitlich verläuft; das erhaltene Produkt zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig zweierlei Krystallformen und unscharfen Schmelzpunkt. Mehr Erfolg bot die folgende Methode:

C. Chalanay und E. Knoevenagel (Ber. XXV. 288) haben gezeigt, dass Benzylcyanid unter der Einwirkung von Jod und Natrium in Dicyanstilben übergeht. Wendet man dieses Verfahren auf die nitrierten Benzylcyanide an, so gelangt man zu Dinitrodicyanstilbenen, in denen die Stellung der Ntirogruppen bekannt ist. Vereinzelt auftretende Isomerien wurden nicht weiter verfolgt, da die Schwerlöslichkeit der Verbindungen ein eingehendes Studium erschwerte, das auch für den Zweck der Arbeit nicht erforderlich war.

Sehr glatt verläuft die Reaktion beim Para-Nitrobenzylcyanid und das Kondensationsprodukt wird durch Reduktion leicht in Para-Diamidodicyanstilben übergeführt.

Mehr Schwierigkeiten bereitete die Darstellung der Dinitro- und Diamidocarbonsäuren, da die Verseifung nach den gebräuchlichen Methoden weder beim Nitro- noch beim Amidocyanid zum Ziele führte.

Schliesslich erwies sich das Verfahren, welches E. und O. Fischer einschlugen (Ann. 194, 26) um das Nitril der Triphenylessigsäure aufzuschliessen, als brauchbar. Bei 185—190° tritt die Reaktion beim Para-Dinitrodicyanstilben ein und es resultiert dabei das Anhydrid der Dinitrostilbendicarbonsäure. Dasselbe krystallisiert aus Benzol in zweierlei Krystallformen, in Nadeln und quadratischen Tafeln, welche aber denselben Schmelzpunkt besitzen. Keine Schwierigkeiten bot die Reduktion zur Amidosäure, da schon Schwefelammonium hiezu tauglich ist.

Nicht ganz so leicht lässt sich die Darstellung der Ortho-Stilbenverbindungen bewirken.

Schon die Bereitung des Ortho-Nitrobenzylcyanids, welche nach dem Verfahren von Bamberger (Ber. XIX. 2635) ausgeführt wurde, verläuft sehr wenig glatt, sodass von vorneherein das Material knapp war. Sehr grosse Verluste entstehen dann weiter bei der Kondensation zum Ortho-Dinitrodicyanstilben, da hier die Nitrogruppen in Ortho-Sellung sterisch hindernd wirken, wie dies bekanntlich häufig der Fall ist. Das Cyanid wurde in derselben Weise verseift wie die Para-Verbindung, wobei die Reaktion indessen nur bis zur Bildung des Amids fortschreitet, welches leicht in die Säure überführbar ist. Mehr Schwierigkeiten bietet die Reduktion, da die Nitrogruppen infolge der sterischen Molekularverhältnisse schwerer angreifbar sind. Das Amidocyanstilben lässt sich am besten so erhalten, dass man die Nitroverbindung in viel heissem Eisessig löst und die berechnete

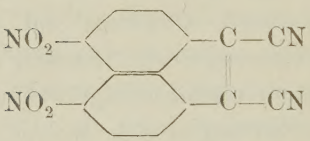
Menge Zinnchlorür in konzentrierter Salzsäure zugibt, worauf sich nach einigem Kochen die Amidoverbindung als Zinndoppelsalz ausscheidet, aus dem sich das freie Amidocyanid isolieren lässt. Dasselbe konnte nicht in die Säure übergeführt werden. Indessen lässt sich die Dinitrostilbendicarbonsäure mit Zinnchlorür reduzieren, aber die Amidosäure konnte mit den geringen Mengen Substanz nicht völlig aschenfrei erhalten werden, sodass auch diese Synthese noch nicht als abschliessend betrachtet werden kann. Farbe und Eigenschaften der Verbindung stimmten allerdings auf die Säuren aus Anilin und Dichloressigsäure; indessen müssen auch die Meta-Verbindungen berücksichtigt werden.

Auf jeden Fall ergibt sich, wovon auch später noch die Rede sein wird, aus den Versuchen, dass die von Reimer als Diamidodibenzyldicarbonsäure beschriebene Verbindung aus der Litteratur zu streichen ist, da die Stilbengruppe bei der Reduktion in allen Fällen erhalten bleibt.

Wie schon erwähnt, sind die beschriebenen Amidostilbenderivate intensiv rot resp. gelb gefärbt, die Salze dagegen farblos. Die Farbe ist zurückzuführen auf die Gruppe — C = C —, welche bekanntlich in manchen Fällen den chromophoren Charakter der Azogruppe zeigt, weshalb auch die Mehrzahl der Stilbenderivate gelb gefärbt ist. Durch den Eintritt der beiden auxochromen Amidogruppen in Para-Stellung bei gleichzeitiger Anwesenheit zweier Carboxyl- oder Cyangruppen an doppelt gebundenen Kohlenstoff wird die Farbe bis zum intensiven Rot gesteigert, während die Stilbendicarbonsäure und das Dicyanstilben kaum gefärbt, das Para-Diamidostilben gelb ist.

Experimenteller Teil.

Para-Dinitrodicyanstilben.



Das zum Versuche verwandte Para-Nitrobenzylcyanid wurde in der Weise dargestellt, dass 1 Teil Benzylcyanid in ein Gemisch von 1 Teil konz. Salpetersäure und 4 Teilen konz. Schwefelsäure bei einer Temperatur von + 5° allmählich zugetropft wurde. Die Masse wurde dann in dünnem Strahl in gekühltes Wasser gegossen, worauf sich die Verbindung sofort krystallisiert abschied. Dieselbe wurde durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Alkohol völlig rein erhalten.

6,4 g Para-Nitrobenzylcyanid wurden in der zehnfachen Menge völlig trocknen Methylalkohol warm gelöst und rasch abgekühlt. Zu der Flüssigkeit, in der ein Teil des Para-Nitrobenzylcyanids wieder ausgeschieden war, wurden 10,2 g Jod, in der doppelten Menge wasserfreien Aethers gelöst, gegeben und dazu eine Lösung von 2,2 g Natrium in 20 g absolutem Methylalkohol zugetropft. Das auskrystallisierende Cyanid geht dabei allmählich in Lösung und es scheiden sich dann schwach gelb gefärbte Krystalle ab. Das Ende der Operation erkennt man daran,

dass auf weiteren Zusatz von Natriummethylat eine bleibende Violettfärbung eintritt. Nach einigem Stehen in der Kälte wurde filtriert, wobei circa 90 % der theoretischen Ausbeute erzielt wurden.

Das Produkt ist schwer löslich in heissem Alkohol und Amylalkohol, Aether und Chloroform, etwas leichter in heissem Eissessig, Aceton und Xylol, leicht löslich in Pyridin. Es scheidet sich in Aceton in mikroskopischen Prismen, aus Eisessig, und Xylol in Stäbchen ab.

Schmelzpunkt 268—269°.

Die Verbindung löst sich schwierig in konz. Schwefelsäure ohne Färbung. Von alkoholischem Kali wird sie blaustichig rot gefärbt, von Natriummethylatlösung allmählich mit intensiver Violettfärbung aufgenommen. Beim Verdünnen mit Wasser erfolgt rote Lösung, aus der sich allmählich gelbe Flocken abscheiden. Die analysierte Substanz war aus Eisessig, dann aus Aceton umkrystallisiert.

0,1848 g gaben 0,4078 CO_2 und 0,0438 H_2O

0,1678 g gaben 26,4 ccm Stickstoff, bei 21° und 742 mm Druck.

Berechnet für $C_{16}H_8N_4O_4$	Gefunden
C = 60,0 %	60,18 %
H = 2,5 %	2,63 %
N = 17,5 %	17.39 %.

Para-Diamidodicyanstilben.

Zur Reduktion wird die Nitroverbindung zerrieben

und mit der berechneten Menge salzsaurer Zinnchlorürlösung auf dem Wasserbad erhitzt, wobei sich die stattfindende Reaktion durch Umwandlung des Pulvers in farblose nadelförmige Krystalle kundgibt. Dieselben wurden filtriert und mit Wasser verrieben, wobei Dissociation stattfindet. Zur Darstellung der freien Amidoverbindung und Trennung von unverändertem Nitrokörper wurde das Rohprodukt in die zehnfache Menge 90 %iger Schwefelsäure eingetragen, wobei sich die Amidoverbindung löst und durch Asbestfiltration von unveränderter Nitroverbindung geschieden wird. Aus dem Filtrat wird die Substanz durch Wasser und Soda ausgefällt und in heissem Pyridin gelöst. Auf Zusatz von Wasser krystallisiert das Amidocyanid in dünnen intensiv roten Nadeln von metallischen Glanz aus.

Die Verbindung löst sich schwer in heissem Alkohol, Chloroform und Toluol mit gelber Farbe, etwas leichter in Aceton und krystallisiert daraus in kleinen schiefwinkligen Tafeln und Nadeln. In Pyridin ist die Substanz schon in der Kälte löslich. Der Schmelzpunkt liegt oberhalb 300°, wobei Sublimation erfolgt.

Durch verdünnte Säuren wird die Substanz farblos aufgenommen, resp. in schwer lösliche farblose Salze verwandelt. Dieselben dissociieren mit Wasser.

0,1199 gaben 22,4 ccm Stickstoff bei 19° und 753 mm Druck.

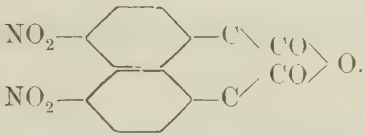
Berechnet für	Gefunden
$C_{16}H_{12}N_4$	
N = 21,5 %	21,3 %

Die Verbindung lässt sich nicht in die Dicarbonsäure überführen.

Trägt man die Substanz in verdünnter Salzsäure ein, so geht das ausgeschiedene Salz auf Zusatz von

Natriumnitrit in Lösung und beim Eingiessen in eine sodaalkalische Lösung von α_1-Naphtylamin-α_4-sulfosäure entsteht ein blauer Azofarbstoff.

Para-Dinitrostilbendicarbonsäureanhydrid.



4 g Para-Dinitrodicyanstilben wurden mit 60 g Eisessig und 9 g konzentrierter Salzsäure im Rohr auf 185 –190° 6 Stunden lang erhitzt. Die schwach gelb gefärbte Lösung schied beim Stehen das Anhydrid in Krystallen aus. Dieselben wurden in Chloroform gelöst und sondern sich auf Zusatz von Ligroin wieder ab. Aus Benzol krystallisierte die Substanz in zweierlei Formen, in Nadeln und quadratischen Tafeln, die aber denselben Schmelzpunkt hatten (197°). Die Verbindung ist leicht löslich in Aceton, Essigäther, Eisessig und Pyridin, schwer in Aether und heissem Alkohol, sehr schwer in Ligroin. Von verdünnter Soda wird der Körper sehr langsam gelöst.

Berechnet für $C_{16}H_8N_2O_7$	Gefunden
C = 56,47	56,29 %
H = 2,4	2,7 %
N = 8,2	8,32 %.

0,1914 g gaben 0,3951 CO_2 und 0,0465 H_2O.

0,2689 g gaben 20,5 ccm Stickstoff bei 22,5° und 734 mm Druck.

Molekulargewicht = 340.

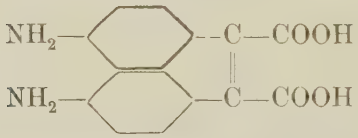
0,1820 g gaben eine Siedepunktserhöhung von 0,059°

0,4765 g „ „ „ „ 0,185°

Lösungsmittel: 23,85 g Essigäther.
Molekulargewicht:

Berechnet	Gefunden
340	345, 289.

Para-Diamidostilbendicarbonsäure.



Wird die Nitrosäure mit Schwefelammonium auf dem Wasserbad erhitzt, so geht sie in Lösung und nach einiger Zeit tritt unter Schwefelabscheidung schwache Rotfärbung ein. Nach etwa einstündigem Erwärmen wird Sodalösung zugefügt, filiriert und mit Essigsäure versetzt. Die ausgeschiedene Substanz wurde zur Reinigung in verdünnter Salzsäure gelöst und nach der Filtration mit essigsaurem Natron in Form intensiv roter Flocken ausgefällt.

Dieselben sind schwer löslich in Toluol und Alkohol, leicht löslich in Pyridin, Aceton und Eisessig.

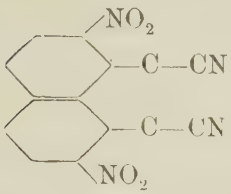
Alkalisalze sind farblos, das salzsaure Salz ist schwer löslich in konzentrierter Salzsäure und dissociiert auf Zusatz von Wasser.

Bei 300° schmilzt die Verbindung noch nicht.

0,1526 g gaben 13,3 cc m Stickstoff bei 20,5° und 732 mm Druck.

Berechnet für $C_{16}H_{14}N_2O_4$	Gefunden
N = 9,39 %	9,54 %

Ortho-Dinitrodicyanstilben.



Die Darstellung des zu diesem Versuche verwandten Ortho-Nitrobenzylcyanids wurde nach E. Bamberger (Ber. XIX. 2635) in der Weise ausgeführt, dass eine Lösung von 1 Teil Ortho-Nitrobenzylchlorid in 3 Teilen Alkohol langsam zu $^1/_3$ Tl. in wenig Wasser gelösten Cyankalium gegeben und 6 – 7 Stunden gekocht wurde. Die Farbe geht durch Rot, Dunkelviolett, zum Schlusse unter gleichzeitiger Abscheidung von Chlorkalium in helles Rotbraun über. Nach beendigtem Kochen setzt man das 2—3 fache Volumen Wasser zu; das dadurch abgeschiedene Oel erstarrt zu einem krystallinischen Kuchen, der durch wiederholtes Kochen mit der 80—100 fachen Menge Wasser extrahiert wird; die im Filtrat ausgeschiedenen Nadeln wurden aus Alkohol umkrystallisiert.

Die Darstellung des Ortho-Dinitrodicyanstilbens wurde in derselben Weise bewerkstelligt, wie die Synthese der Para-Verbindung. Der Endpunkt der Reaktion ist hier nicht durch einen Farbenumschlag erkennbar, wie auch das Verhalten der isolierten Substanz gegen Natriummethylat zeigte. — Das ausgeschiedene Kondensationsprodukt wurde nach 24 stündigem Stehen in der Kälte filtriert und die erhaltene Menge betrug im günstigsten Fall 28 % des angewandten Ortho-Nitrobenzylcyanids. Der Rest der angewandten Substanz blieb als harzige Masse in Alkohol gelöst.

Die Verbindung ist in Alkohol und Aether schwer löslich, leichter in heissem Aceton, Pyridin, Eisessig und Toluol. Aus den beiden letzteren Lösungsmitteln krystallisierte sie beim Erkalten in pfriemenförmigen Nadeln aus.

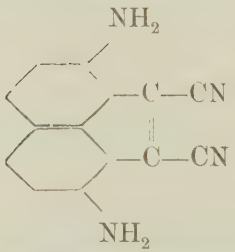
Bei 210° beginnt die Verbindung sich langsam zu färben, ist bei 265° braun und erweicht allmählich bei höherem Erhitzen.

0,1116 g gaben 0,2448 CO_2.

0,1151 g gaben 18,1 ccm Stickstoff bei 22° und 749 mm Druck.

Berechnet für $C_{16}H_8N_4O_4$	Gefunden
C = 60,0%	59,82%
H —	—
N 17,5%	17,56%.

Ortho-Diamidodicyanstilben.



0,8 g Ortho-Dinitrodicyanstilben wurden in heissem Eisessig gelöst und zur kochenden Flüssigkeit eine Lösung von 3,6 g Zinnchlorür in 3 6 g Wasser und 7,2 g konz. Salzsäure zugegeben. Es tritt Gelbfärbung ein und nach ca. $^1/_4$ stündigem Sieden scheidet sich ein gelbes krystallisiertes Zinndoppelsalz ab. Dasselbe wurde filtriert, in Wasser und verdünnter Salzsäure gelöst und

heiss durch Schwefelwasserstoff von Zinn befreit. Das Filtrat wurde nach dem Wegkochen des überschüssigen Gases mit Soda versetzt, wobei sich die Amidoverbindung als zitronengelbe Masse abschied.

Sie wurde aus Pyridin und Zusatz von Aether umkrystallisiert.

Die Substanz wird von verdünnten Säuren farblos gelöst, ausserdem von Eisessig und Pyridin leicht aufgenommen, ist aber in den übrigen Lösungsmitteln kaum löslich.

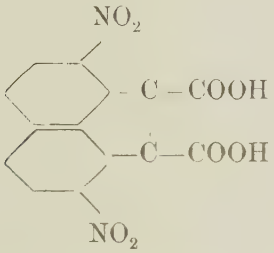
Schmelzpunkt bei 265° unter Dunkelfärbung.

0,1132 g gaben 22,5 ccm Stickstoff bei 20° und 730 mm Druck.

Berechnet für $C_{16}H_{12}N_4$	Gefunden
$N = 21{,}5\,\%$	$21{,}8\,\%$.

Es gelang nicht die Verbindung in die Carbonsäure überzuführen.

Ortho-Dinitrostilbendicarbonsäure.



Das Ortho-Dinitrodicyanstilben wird ebenfalls von den gewöhnlich angewandten Mitteln nicht in gewünschter Weise verseift.

Konzentrierte Salzsäure wirkt beim Kochen nicht ein, bei höherer Temperatur tritt tiefergehende Zersetzung

ein; das letztere ist auch bei der Behandlung mit alkoholischem Kali der Fall.

Dagegen addierte die Substanz Wasser unter Bildung des Amids, als sie mit der 20fachen Menge Eisessig und 2 Teilen konz. Salzsäure auf 190° 5—6 Stunden lang erhitzt wurde. Beim Stehen in der Kälte schied sich das Reaktionsprodukt in blättrigen Krystallen aus. Dieselben lösten sich beim Kochen in verdünnter Natronlauge und die nach der Behandlung mit Tierkohle filtrierte Flüssigkeit schied beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure die Säure nach einiger Zeit als farblose Krystallmasse aus. Zur Reinigung wurde sie in kochendem Alkohol gelöst, dann mit der gleichen Menge heissen Wassers versetzt, worauf sich die Säure allmählich in wasserhellen Rhomboedern ausschied. Die Art der Krystallisation deutete auf Isomerie hin, die aber beim Erhitzen anscheinend verschwindet.

Ausbeute 0,95 g Rohprodukt = 0,7 g reine Säure aus 2 g angewandter Substanz.

Die Verbindung ist in heissem Toluol schwer löslich, leichter in Eisessig und Aceton. Bei 232° beginnt sie, sich zu färben und zu sintern; bei 237,5° ist sie schwarz, und schmilzt unter Aufschäumen.

0,1532 g gaben 11,1 ccm Stickstoff bei 18° und 735 mm Druck.

Berechnet für	Gefunden
$C_{16}H_{10}N_2O_8$	
N = 7,82%	8,06%

Von Reduktionsmitteln wird der Nitrokörper nur sehr schwer angegriffen. Am besten verfährt man so, dass man die Nitroverbindung in Eisessig löst und mit Zinnchlorür reduziert. Nach längerem Kochen scheidet

sich ein Teil des Zinndoppelsalzes, der Rest auf Zusatz von Wasser ab.

Es war indess nicht möglich, die Verbindung billig rein darzustellen, wenn schon die Eigenschaften grosse Aehnlichkeiten mit dem Reaktionsprodukt von Dichloressigsäure und Anilin zeigten.

Bedenkt man nun, dass letztere Verbindung sehr schwer zu reinigen und zu charakterisieren ist, so wird man begreifen, dass der unanfechtbare Nachweis der Identität mit Ortho-Diamidostilbendicarbonsäure sehr grosse Schwierigkeiten bietet, wobei natürlich auch die Meta-Diamidostilbendicarbonsäure noch zu berücksichtigen ist.

Auf Grund vorliegender Ergebnisse schien es von Interesse, die Reimerschen Versuche zur Darstellung seiner beschriebenen Diamidodibenzyldicarbonsäure zu wiederholen. Da die Angaben, die genannter Autor (Ber. XIV, 1902) macht, doch nicht ganz ausreichend waren, mussten teilweise eigene Versuchsbedingungen gewählt werden.

Da Reimer bei seiner Darstellungsweise des Stilbendicarbonsäureanhydrids durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Phenylbromacetonitril eine intermediäre Bildung von Dicyanstilben annahm, das schon durch das alkoholische Kali in der Kälte verändert wurde, lag es nahe, als Ausgangsprodukt direkt Dicyanstilben zu verwenden und dieses durch verseifende Mittel in Stilbendicarbonsäureanhydrid überzuführen.

Bei fünfstündigem Erhitzen mit Eisessig und konz. Salzsäure auf 185° resultierte ein Amid, das durch Lösen in Natronlauge und Fällen mit verdünnter Salzsäure gespalten und durch Umkrystallisieren aus Wasser und Alkohol gereinigt wurde.

Der Schmelzpunkt war 157°, also der des Diphenylmaleinsäureanhydrids.

Dasselbe wurde nitriert und gab beim Eingiessen der salpetersauren Lösung in kaltes Wasser die von Reimer beschriebene flockige Ausscheidung, welche ein Gemisch mehrerer Nitrosäuren war. Zur Bestimmung der Konstitution wurde das Präparat mit Permanganatlösung oxydiert und die erhaltenen Nitrobenzoesäuren in die durch ihre verschiedene Löslichkeit sich auszeichnenden Bariumsalze übergeführt; dabei wurde ausser der von Reimer gefundenen Parasäure auch die Orthosäure durch ihre charakteristische nadelförmige Krystallform und ihren süssen Geschmack nachgewiesen.

Die Reduktion des Dinitrophenylmaleinsäureanhydrids verlief in anderer Weise als bei Reimer.

Es resultierten dabei zwei Körper, abgesehen von einem Dritten, der wohl als unveränderte Nitrosäure betrachtet werden muss: ein roter, der mit aller Bestimmtheit als die synthetisch dargestellte Para-Diamidostilbendicarbonsäure nicht nur durch ihre rote Farbe, sondern auch durch Schmelzpunkt, Salzbildung und Löslichkeitsverhältnisse identificiert werden konnte, es dürfte also damit bewiesen sein, dass man es hier nicht mit Diamidodibenzyldicarbonsäure, sondern mit Diamidostilbendicarbonsäure zu tun hat.

Der zweite Körper war gelb und krystallinisch; die Analyse zeigte, dass eine Diamidostilbendicarbonsäure vorlag, doch musste bei dieser Verbindung die Stellung der Amidogruppen eine offene Frage bleiben.

Verseifung des Dicyanstilbens.

Das zur Verwendung gelangende Dicyanstilben wurde nach Chalanay und Knoevenagel, (Ber. XXV 288) in der Weise dargestellt, dass zu einer Lösung von 23,4 g Benzylcyanid in ca. 40 g Methylalkohol eine Lösung von 50,8 g Jod in Aether gegeben wurde. Zu dieser Flüssigkeit liess man unter Kühlung Natriummethylatlösung (9,2 g Natrium in der 10fachen Menge Methylalkohol) aus einem Tropftrichter langsam zutropfen. Allmählich schied sich gelblich-weisses Dicyanstilben ab, das aus Benzol umkrystallisiert wurde.

Zum Zwecke der Verseifung wurde 1 Teil Dicyanstilben mit der 10fachen Menge Eisessig und $1^1/_2$fachen Menge konz. Salzsäure fünf Stunden lang auf 185° erhitzt. Beim Erkalten fanden sich schön ausgebildete Nadeln und Würfel in der Röhre. Dieselben wurden abfiltriert und das Filtrat mit Wasser bis zur Trübung versetzt, was eine weitere Ausscheidung zur Folge hatte. Beim Lösen der gesamten Masse in verdünnter Natronlauge trat ein intensiver Ammoniakgeruch auf, der wohl auf die Anwesenheit des Amids deutete. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung erstarrte die Flüssigkeit zu einem Brei von weissen Krystallen. Dieselben wurden aus Alkohol durch Zugabe von Wasser umkrystallisiert. Schmelzpunkt 157°. (Diphenylmaleinsäureanhydrid).

Nitrierung des Diphenylmaleïnsäureanhydrids.

Die Nitrierung geschah in der Weise, dass ein Teil Diphenylmaleïnsäureanhydrid unter fortwährender Kühlung in 10 Teilen Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,525 eingetragen wurde, wobei stets sofort Lösung eintrat. Die Flüssigkeit wurde nun, nachdem alles einge-

tragen war, $^1/_2$ Stunde in Eis, hierauf $^1/_2$ Stunde bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Während dieser Zeit wurde ein Gefäss, das ungefähr die 10fache Menge Wasser enthielt, in Eis gestellt und die salpetersaure Lösung eingegossen. Dabei findet eine reichliche Ausscheidung von gelblichweissen Flocken statt.

Die Substanz fing gegen 65° an, zu sintern, wird gegen 80° wieder fest und schäumt bei 103° auf.

Ausbeute aus 0,5 g: 0,6 g.

Bei einer Nitrierung mit Nitriersäure (400 Tl. Schwefelsäure und 100 Tl. 63 % Salpetersäure) wurde dasselbe Produkt erhalten.

Oxydation des nitrierten Diphenylmaleïnsäureanhydrids.

0,6 g des erhaltenen Produkts wurden in verdünnter Natronlauge gelöst und zu der Lösung langsam Kaliumpermanganatlösung zugegeben, bis dieselbe nicht mehr reduziert wurde. Nach Zugabe von etwas Bisulfitlösung wurde vom ausgeschiedenen Braunstein abfiltriert. Das Filtrat gab beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure eine weisse Ausscheidung.

Schmelzpunkt 225°, bei 115: Sintern.

Zur Trennung der vorliegenden Nitrobenzoesäuren wurden dieselben in ihre Bariumsalze verwandelt, die wegen ihrer verschiedenen Löslichkeit in Wasser zur Trennung geeignet erschienen. Am schwersten löslich ist das der Metasäure, leicht löslich das der Ortho-, und schwerer löslich das der Parasäure. Die Substanz wurde also zu diesem Zweck in Wasser suspendiert und mit Bariumcarbonat versetzt. Die Flüssigkeit wurde nun bis zur neutralen Reaktion in gelindem Sieden erhalten und heiss filtriert. Beim Eindampfen des Filtrats erfolgte Krystallisation (A.).

Die ausgeschiedenen Krystalle wurden abfiltriert, in Wasser gelöst, heiss mit Salzsäure versetzt und einige Zeit gekocht. Die entstandenen Krystalle zeigten den Schmelzpunkt 238°. Die Substanz war also Para-Nitrobenzöesäure und besass die in der Literatur für dieselbe angegebene Krystallform (Blättchen).

Das Filtrat von A. gab beim Ansäuern nochmals eine Ausscheidung (B.), die aus heissem Wasser umkrystallisiert wurde.

Beim Erkalten der wässerigen Lösung resultierten glänzende Nadeln gemischt mit Blättchen, wovon die ersteren wegen ihrer Krystallform und ihren süssen Geschmack unzweifelhaft Ortho-Nitrobenzöesäure darstellten; die Blättchen waren wieder Para-Verbindung. Von dem Vorhandensein der Metaverbindung war nichts zu bemerken.

Reduktion des nitr. Diphenylmaleinsäureanhydrids.

Zum Zwecke der Reduktion wurden 2,4 g nitriertes Diphenylmaleinsäureanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur in eine Zinnchlorürlösung (10,8 Tl. Zinnchlorür, 10,8 Tl. Wasser und 21,6 g konz. Salzsäure) eingetragen. Nach einigem Stehen tritt allmählich teilweise Lösung ein; nach einiger Zeit scheidet die Masse ein Zinndoppelsalz ab, welches durch Erhitzen auf dem Wasserbad zum grossen Teil in Lösung ging. Auf diese Weise wird eine Verharzung der Substanz vermieden, die beim Erwärmen vor der vollendeten Reduktion eintritt. Da die Ortho-Diamidostilbendicarbonsäure, wie bereits bei den synthetischen Versuchen gezeigt wurde, ein schwer lösliches Zinndoppelsalz bildet, so schien diese auch hier in dem unlöslichen Rückstand vorzuliegen.

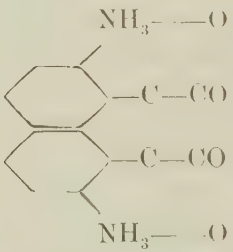
Zur weiteren Untersuchung wurde derselbe in Wasser verrieben, bis zur Lösung erwärmt und heiss durch Schwefelwasserstoff das Zinn gefällt. Das Filtrat schied beim Eindampfen gelbe Krystalle aus: dieselben konnten aus heissem Wasser umkrystallisiert werden und waren löslich in Natriumacetat, Soda und Säuren, unlöslich in Alkohol, Benzol und Aceton; die Substanz beginnt bei 130° sich dunkel zu färben und zersetzt sich gegen 180° allmählich.

0,0925 g gaben 8 ccm Stickstoff bei 19° und 734 mm Druck.

Berechnet für $C_{16}H_{14}N_2O_4$	Gefunden
9,39 %	9,60 %

Die Substanz ist durch ihr ganzes Verhalten als Diamidostilbendicarbonsäure charakterisiert.

Auffallend ist nur ihr Verhalten gegen heisses Wasser. Diese Eigenschaft wurde bei der synthetischen Verbindung aus Ortho-Nitrobenzylcyanid anscheinend übersehen. Vermutlich hat diese Substanz danach folgende Konstitution:



Nachdem der in Lösung gegangene Teil ebenfalls auf dieselbe Art von Zinn befreit war, wurde auf dem Wasserbad eingedampft, wobei sich zunächst eine geringe Menge einer farblosen Verbindung ausschied, die wohl als unveränderte Nitroverbindung betrachtet werden

konnte. Das Filtrat wurde nun weiter eingedampft, und gab auf Zusatz von Natriumacetat die rote Para-Diamidostilbendicarbonsäure, die wie früher durch Lösen in verdünnter Salzsäure und Versetzen mit Natriumacetat gereinigt wurde, sie zeigte dieselben Löslichkeitsverhältnisse, wie die synthetisch dargestellten:

in Alkohol und Toluol schwer löslich, leicht löslich in Eisessig (schon in der Kälte), Pyridin und Aceton.

Bei 290° war die Substanz noch nicht geschmolzen.

Da die Ortho-Dinitrostilbendicarbonsäure durch die Reduktionsmittel nicht in gewünschter Weise zur Amidosäure sich reduzieren liess und die Darstellung dieser Verbindung zum Zwecke eines Vergleichs einerseits mit dem aus Dichloressigsäure und Anilin erhaltenem Produkt, andrerseits mit dem von Reimer erhaltenen Körper doch sehr wünschenswert erschien, wurden aus diesem Grund andere Darstellungsmethoden in Betracht gezogen. Bekanntlich erhält man aus Ortho-Nitrophenylessigsäure durch Reduktion nicht die Amidophenylessigsäure, wie wohl denkbar wäre, sondern dieselbe spaltet sofort Wasser ab und geht in ihr Laktam, in das Oxindol über. Einen analogen Fall vermutete A. Baeyer bei der Amidomandelsäure. C. Engler und E. Wöhrle (Ber. XX 2202) haben bereits einen Weg zur näheren Untersuchung vorgezeichnet, indem sie die Nitromandelsäure reduzierten und daraus Dioxindol erhalten haben wollen; indessen ist dieser Vorgang nur recht mühsam ausführbar und die Charakterisierung der Reduktionsprodukte erscheint nicht genügend, um daraufhin den

Uebergang der Ortho-Amidomandelsäure zu Dioxindol als festgelegt zu betrachten.

Verhiess nun die Untersuchung zu diesem Zwecke an und für sich schon ein fruchtbares Feld, so war sie für mich noch von grösserem Werte, um im Falle der Beständigkeit der Ortho-Amidomandelsäure aus ihr die Ortho-Diamidostilbendicarbonsäure zu gewinnen. Denn gelänge die Darstellung der ersteren, so bedurfte es vielleicht nur der geeigneten Mittel, ihr in gewünschter Weise Wasser zu entziehen und sie zu kondensieren:

Das beste Ausgangsmaterial für die Darstellung der Ortho-Nitromandelsäure musste natürlich ihr Nitril bilden, aber es war bisher nicht gelungen, dasselbe darzustellen. B. Homolka (Ber. XVII, 1902, 1884) hatte schon die Einwirkung von Ortho-Nitrobenzaldehyd auf Cyankalium untersucht, aber dabei nur Azoxybenzoesäure erhalten. Ohne Erfolg hatte dann C. Beyer (J. f. pr. Ch. 31, 390) (1885) beide Agentien zu kombinieren versucht. Schliesslich gelang es, C. Engler (Ber. XXII, 208), diese Verkettung auszuführen und das Nitril der Ortho-Nitromandelsäure in Form des salzsauren Imidoäthers zu isolieren. Das Nitril selbst blieb noch unbekannt. Ein Fingerzeig für die Darstellung derselben bot sich in der Beobachtung von C. Pape (Chem. Zeitschr. 20, 90, 1896), dass die Bisulfitverbindung des Benzaldehyds in wässeriger Lösung leicht mit Cyankalium unter Bildung von Mandelsäurenitril reagiert. Indessen lässt sich diese Umsetzung nicht ohne weiteres auf den Ortho-Nitrobenzaldehyd übertragen, da in verdünnten Lösungen die Reaktion nicht eintritt. Das Nitril bildet sich dagegen sehr leicht in ganz konzentrierter Flüssigkeit und die gut krystalli-

sierende Substanz wird damit zu einem bequemen Ausgangsmaterial für synthetische Zwecke. Durch Kochen mit konzentrierter Salzsäure wird dieselbe leicht in die von Engler beschriebene Ortho-Nitromandelsäure übergeführt.

Zur Reduktion der Säure wurde dieselbe in verdünnter Essigsäure gelöst und unter Kühlung mit Zinkstaub versetzt; die Lösung wurde nach einigem Stehen mit Schwefelwasserstoff behandelt und das Filtrat im Vakuum zur Trockne eingedampft. Aus dem Rückstand lässt sich Dioxindol durch Benzol extrahieren und es war mit der auf anderem Wege dargestellten Verbindung identisch. Die freie Ortho-Amidomandelsäure ist also im Gegensatz zur Ansicht von Engler nicht existenzfähig, sondern geht sofort, wenn auch nicht glatt, in Dioxindol über.

Auch bei vorsichtiger Reduktion mit salzsaurer Zinnchlorürlösung entsteht nur salzsaures Dioxindol, welches beim Eindampfen der Lösung mit Isatyd gemengt resultiert. Ein derartiges Präparat dürfte auch das von Engler und Wöhrle analysierte sein. Isatyd scheidet sich auch beim Erhitzen der reduzierten Lösung sehr bald ab.

Abgesehen von andern Verbindungen, die erst später näher erörtert werden sollen, sei an dieser Stelle noch der Einwirkung von Aetzkali auf Nitromandelsäurenitril Erwähnung getan.

Das Nitril wird von dem Alkali leicht aufgenommen, nach einigem Stehen scheidet sich ein harziges Produkt ab, während aus dem Filtrat durch Salzsäure Ortho-Dinitrostilbendicarbonsäure gefällt wird, die aber stark verunreinigt ist und erst nach mehrmaligem Umkrystalli-

sieren annähernd den Schmelzpunkt der reinen Substanz annimmt.

Ortho-Nitromandelsäurenitril.

50 g Ortho-Nitrobenzaldehyd werden mit 50 g Wasser versetzt und dazu langsam 100 g Bisulfitlösung vom spez. Gewicht 1,353 gegeben. Das Ganze wird schwach (auf 35—40°) erwärmt und filtriert. Zu dem Filtrat werden nochmals 100 g Bisulfitlösung zugefügt. Beim Abkühlen erstarrt die Masse allmählich zu einem Brei der Bisulfitverbindung. Setzt man nun eine Lösung von 25 g Cyankalium in 50 g Wasser portionenweise unter Kühlung zu, so tritt zunächst klare Lösung ein, allmählig findet jedoch Trübung und Ausscheidung des Nitrils in krystallisierter Form statt.

Dasselbe wird durch Umkrystallisieren aus Benzol gereinigt; es krystallisiert daraus in Pfriemen: aus Chloroform erhält man es auf Zusatz von Ligroin in langen Nadeln.

Die Substanz ist leicht löslich in Aether, Aceton und Alkohol.

Schmelzpunkt 95°.

0,2102 Substanz gaben 0,414 g CO_2 und 0,0643 g Wasser.

0,2075 gaben bei 17° und 740 mm Druck 29,3 ccm Stickstoff.

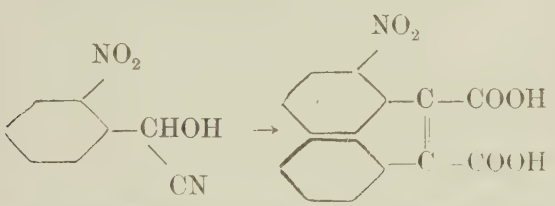
Berechnet für $C_8H_6O_3N$	Gefunden
C = 53,9%	53,75%
H = 3,4%	3,45%
N = 15,73%	15,95%

Die Verbindung löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit intensiv roter Farbe, beim Ein-

giessen in Wasser entsteht nach einiger Zeit eine rote Lösung.

Verhalten des Nitrils gegen Alkali.

1 g Substanz wurde in eine Lösung von 0,4 g Aetzkali in 10 g Wasser eingetragen. Dieselbe löst sich, allmählich fängt die Flüssigkeit an sich zu trüben und rötlich zu färben. Nach einigem Stehen schied sich eine harzige Masse aus. Das Filtrat gab beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure eine dunkelgefärbte Verbindung, die durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Aceton, und aus Alkohol und Wasser gereinigt wurde. Die Erscheinungen bei der Schmelzpunktbestimmung, sowie die Löslichkeitsverhältnisse waren dieselben wie bei der Ortho-Dinitrostilbendicarbonsäure:



nur war der Schmelzpunkt selbst der Substanz, die wegen der geringen zur Verfügung stehenden Menge doch nicht völlig rein erhalten werden konnte, tiefer 227°.

Ortho-Nitromandelsäure.

10 g Ortho-Nitromandelsäurenitril werden mit der sechsfachen Menge konzentrierter Salzsäure am Rückflusskühler erhitzt, wobei das Nitril in Lösung geht. Nachdem die Flüssigkeit ca. $^1/_2$ Stunde in gelindem Sieden erhalten wurde, wurde sie in eine Schale gespült und eingedampft; dabei bleibt neben ausgeschiedenen Chlorammonium die Säure zurück. Durch Umkrystalli-

sieren aus heissem Wasser und Behandeln mit Tierkohle wird dieselbe leicht rein erhalten.

Ausbeute aus 10 g: 8,7 g reine Säure.

Schmelzpunkt 140°.

0,1631 g gaben bei 18° und 736 mm Druck 10,5 ccm Stickstoff.

Berechnet für	Gefunden
$C_8H_7NO_5$	
7,10 % N	7,19 %.

Reduktion der Ortho-Nitromandelsäure.

2 g Nitromandelsäure werden in der ca. sechsfachen Menge 34%iger Essigsäure gelöst und abgekühlt. Hierauf wird unter Kühlung solange Zinkstaub eingetragen, bis sich die Masse nicht mehr erwärmt. Nachdem die Flüssigkeit ca. $^1/_4$ Stunde lang unfiltriert gestanden war, wird filtriert, mit Wasser verdünnt und Schwefelwasserstoff eingeleitet. Das Filtrat von Schwefelzinn wird in einen Fraktionierkolben gespült, in Wasser von 50° bis 60° gestellt und bei dieser Temperatur im Vakuum bis zur Trockne eingedampft.

Der Rückstand wird wiederholt mit heissem Benzol extrahiert. Beim Erkalten der Benzollösung scheiden sich weisse Nadeln von Dioxindol aus. Dasselbe erwies sich mit dem von Heller aus Isatin dargestellten Präparat identisch.

Speziell wurde die Löslichkeit beider Präparate in Wasser verglichen, welche indessen wegen unvermeidlicher Oxydation keine absolut identischen und genauen Zahlen lieferte:

Bei 25° löste sich das synthetisch dargestellte Dioxindol in 47,2, das andere in 48,6 Teilen Wasser.

0,1301 g gaben 0,303 CO_2 und 0,0584 g Wasser.
0,090 g gaben bei 20° und 744 mm Druck 7,8 ccm Stickstoff.

Berechnet für $C_8H_7O_2N$	Gefunden
C = 64,43 %	63,52 %
H = 4,7 %	4,98 %
N = 9,4 %	9,7 %

Die Reduktion der Ortho-Nitromandelsäure mit salzsaurer Zinnchlorürlösung lieferte dasselbe Ergebnis, indem die entzinnte Lösung die Reaktionen des salzsauren Dioxindols zeigte.

Jedenfalls ist die Ortho-Amidomandelsäure als Zwischenprodukt nicht isolierbar; denn als Proben bei den Reduktionsversuchen mit Natronlauge übersättigt und mit Benzoylchlorid geschüttelt wurden, resultierten amorphe unlösliche Benzoylprodukte, die wohl als unreines Dibenzoyldioxindol angesehen werden können (vgl. Heller, Ber. XXXVII 938).

Das Dioxindol gibt zunächst keine Indopheninreaktion, nach einigem Stehen tritt aber allmählich Blaufärbung ein. Die Substanz schmeckt bitter, löst sich nicht in verdünnter Salzsäure, dagegen leicht in konzentrierter. Die Lösung zieht Sauerstoff an, denn sie wird nach dem Eindunsten im Exsiccator nicht mehr völlig von heissem Wasser aufgenommen: sie enthält nur Isatyd.

Rein bekommt man das salzsaure Salz beim Verdunsten verdünnter wässeriger mit Salzsäure und Schwefelwasserstoff versetzter Substanzlösungen im Exsiccator. Es ist dann beständig und schmilzt bei 156°.

Die von Baeyer und Knop angegebenen violetten Farbenreaktionen beim Lösen in konz. Schwefelsäure konnten nicht beobachtet werden. Die gleiche Erscheinung

in alkalischer Lösung ist sehr von der Konzentration abhängig und nur selten bemerkbar. Sie tritt dagegen sehr deutlich auf beim Uebergiessen der Verbindung mit heisser Barytlösung. Das Dioxindol färbt sich dabei zunächst intensiv violett, um erst allmählich in das farblose, schwer lösliche Barytsalz überzugehen.

Bezüglich des Schmelzpunktes des reinen Dioxindols ist zu bemerken, dass derselbe nicht scharf ist und gegen 160° mit Sintern beginnt. Die zerflossene Substanz absorbiert Sauerstoff und wird am oberen Rande oder auch durch die ganze Masse infolge Bildung von Isatyd fest, worauf bei höherem Erhitzen gegen 200° ein blauer Anflug, gegen 245° Zersetzung eintritt.

In Wasser, Aether, Alkohol und Essigäther war die Substanz löslich, in Benzol schwer löslich und krystallisiert daraus in Nadeln.

Nitromandelsäureäthylester.

Die Darstellung gelang leicht in der Weise, dass ein Teil Nitromandelsäure mit der 7fachen Menge Alkohol und der 2fachen Menge alkoholischer Salzsäure unter Rückfluss 6 Stunden gekocht wurde. Nachdem der Alkohol zum grössten Teil abdestilliert war, wurde die schwach rötliche Lösung mit Wasser und Soda bis zur alkalischen Reaktion versetzt. Nach ca. 24stündigem Stehen in der Kälte bildete sich eine feste Kruste von Krystallen des Esters. Die Verbindung wurde durch Aufnahme in Aether und Zusatz von Ligroine in farblosen, langen, zu Büscheln verwachsenen Nadeln erhalten.

Schmelzpunkt 49,5°.

0,2380 g gaben bei 22° und 732 mm Druck 13,9 ccm Stickstoff.

Berechnet für $C_{10}H_{11}O_5N$	Gefunden
N = 16,22 %	N = 16,36.

Die Substanz ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol und Chloroform, schwer in Ligroine; von konz. Schwefelsäure wird sie farblos aufgenommen.

Die Reduktion der Verbindung lieferte kein befriedigendes Resultat, da stets ein öliges und gelb gefärbtes Produkt erhalten wurde, welches anscheinend aus einem Gemenge von Amidoverbindung und deren Kondensationsprodukten bestand.

Salzsaurer O-Nitrophenyloxyacetimidoäthyläther.

0,5 g Nitromandelsäurenitril wurden in 2 g Alkohol kalt gelöst und unter Eiskühlung getrocknete gasförmige Salzsäure eingeleitet. Auf diese Art wird er bereits in reiner krystallisierter Form in kurzer Zeit abgeschieden.

Schmelzpunkt 133° unter Aufschäumen.

0,1628 g gaben bei 21° und 745 mm Druck 16 ccm Stickstoff.

Berechnet für $C_{10}H_{12}O_4N_2$	Gefunden
N = 10,78 %	10,95 %

Die Verbindung löst sich leicht in Wasser, nach kurzer Zeit trübt sich die Lösung und scheidet Ortho-Nitromandelsäureäthylester ab.

Die vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium des Herrn Professor Dr. Otto Fischer in Erlangen ausgeführt.

Es sei mir gestattet, Herrn Dr. phil. Gustav Heller für die Anregung zu dieser Arbeit und für seine freundliche und liebenswürdige Unterstützung auch an dieser Stelle meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Verfasser vorliegender Arbeit, Karl Amberger, protest. Religion, wurde am 14. März 1878 als Sohn des Privatiers Jean Amberger und dessen Ehegattin Lina, geb. Fleischer zu Altdorf b/Nürnberg geboren. Nach Absolvierung des Realgymnasiums in Nürnberg bezog derselbe die Universität Erlangen und oblag seit dieser Zeit dem Studium der Naturwissenschaften, besonders der Chemie.